

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jul 2, 1996

PUB-NO: JP408169715A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08169715 A

TITLE: METHOD FOR SYNTHESIZING FINE COMPOUND OXIDE PARTICLES AND FINE COMPOUND OXIDE PARTICLES

PUBN-DATE: July 2, 1996

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHINOHARA, KIYOAKI

TANAKA, AKIRA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIKON CORP

APPL-NO: JP06317247

APPL-DATE: December 20, 1994

INT-CL (IPC): C01G 23/00; B01J 19/00; C01B 13/32; C01G 33/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain fine compound oxide particles having a large surface area and a desired particle diameter by mixing fine metal oxide particles and an aq. metallic nitrate soln. contg. metal ions with fuel and allowing the resultant mixture to self-ignite.

CONSTITUTION: Fine particles of one or more kinds of metal oxides contg. no nitrate and an aq. metallic nitrate soln. contg. ions of one or more kinds of metals and an excess of nitrate ions over the stoichiometric ratio to the metal ions are mixed with  $\geq 3C$  water-soluble amino acid as fuel so as to regulate the ratio of the amino acid to the metal ions to 2-4 and the ratio of the amino acid to the nitrate ions to 0.125-0.9 and the resultant mixture is allowed to self-ignite by heating.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jul 2, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-358379

DERWENT-WEEK: 199704

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synthesis of cpd. oxide fine particles and the cpd. oxide fine particles - comprises self igniting aq. soln of metal nitrate contg. fine particles of metal oxide and ions of metal with fuel

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

NIKON CORP

NIKR

PRIORITY-DATA: 1994JP-0317247 (December 20, 1994)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 08169715 A](#)

July 2, 1996

004

C01G023/00

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 08169715A

December 20, 1994

1994JP-0317247

INT-CL (IPC): B01J 19/00; C01B 13/32; C01G 23/00; C01G 33/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08169715A

## BASIC-ABSTRACT:

Synthesis of cpd. oxide fine particles with large specific surface areas contg. fine particles of at least metal oxide and ions of at least metal.

The fuel is pref. a water-soluble amino acid. The amt. of nitrate ions in the aq. sol. of a metal nitrate is in excess of the amt. of the metal ions according to the stoichiometric ratio.

ADVANTAGE - Cpd. oxide fine particles of a metal which does not form a nitrate can be produced by self ignition by mixing its oxide fine particles, an aq. soln. of a metal nitrate, and an amino acid. The cpd. oxide fine particles have large specific surface areas and nearly the same diameters as those of metal oxide fine particles used as raw materials.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: SYNTHESIS COMPOUND OXIDE FINE PARTICLE COMPOUND OXIDE FINE PARTICLE COMPRISE SELF IGNITE AQUEOUS SOLUTION METAL NITRATE CONTAIN FINE PARTICLE METAL OXIDE ION METAL FUEL

DERWENT-CLASS: E16 E37

CPI-CODES: E31-D04; E35-K04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code  
A256 A422 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804  
C805 C807 M411 M720 M903 M904 N104 N513  
Specific Compounds  
04195P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-112925

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-169715

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00		C		
B 0 1 J 19/00		N 9342-4D		
C 0 1 B 13/32				
C 0 1 G 33/00		Z		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-317247

(22)出願日 平成6年(1994)12月20日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 篠原 清兄

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72)発明者 田中 彰

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

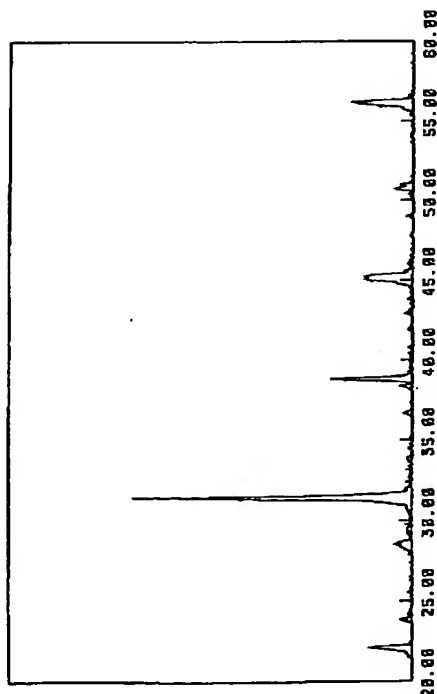
式会社ニコン内

(54)【発明の名称】 複合酸化物微粒子の合成方法及び複合酸化物微粒子

(57)【要約】

【目的】 チタンやニオブ等の硝酸塩の安定に存在しない金属の複合酸化物微粒子を合成する。

【構成】 一または二以上の金属酸化物微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液とを、燃料と共に自己発火させ複合酸化物微粒子を合成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一または二以上の金属酸化物微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液とを、燃料と共に自己発火させることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項2】請求項1に記載の複合酸化物微粒子の合成方法において、金属酸化物微粒子が硝酸塩の存在しない金属酸化物からなることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項3】請求項1または請求項2に記載の複合酸化物微粒子の合成方法において、金属硝酸塩水溶液中の硝酸イオンが、金属イオンの化学量論比より過剰であることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項4】請求項1または請求項2または請求項3に記載の複合酸化物微粒子の合成方法において、燃料が水溶性アミノ酸であることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項5】一または二以上の金属酸化物微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液とを、水溶性アミノ酸と共に自己発火させて得られる複合酸化物微粒子。

【請求項6】二酸化チタン微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液とに、硝酸イオンを添加し、水溶性アミノ酸と共に自己発火させることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項7】五酸化ニオブ微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液とに、硝酸イオンを添加し、水溶性アミノ酸と共に自己発火させることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成方法。

【請求項8】二酸化チタン微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液と、硝酸イオンとを、水溶性アミノ酸と共に自己発火させて得られる複合酸化物微粒子。

【請求項9】五酸化ニオブ微粒子と、一または二以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液と、硝酸イオンとを、水溶性アミノ酸と共に自己発火させて得られる複合酸化物微粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複合酸化物微粒子の合成方法及びそれにより得られた複合酸化物微粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複合酸化物は元素及びその組み合わせにより、様々な物性を持つことができる。その応用分野は広く、例えば圧電性、焦電性あるいは強誘電性を示すことによる電子機能材料への応用、超伝導材料、燃料電池等のイオン伝導性材料、磁性材料、光学機能材料、そのほか熱的・機械的特性を利用する等である。また、微粒子はバルク固体を単に微細にしたという意味を持つもの

ではなく、バルク等では見られない、特異な物性を示すとして、新しい物体あるいは状態として注目、研究されている。

【0003】現在、複合酸化物微粒子の合成法としては、出発原料の状態により分類すると気相から合成するCVD法やスパッタ法等、液相からの合成法として共沈法や、目的組成に調合した液体試料を高温加熱炉中に噴霧することで瞬時に微粒子を作製する噴霧熱分解法等が、さらに目的組成の各成分酸化物を調合、焼成することによって複合酸化物微粒子を得る固相法等、様々なものがある。

【0004】その液相法の中の一つの方法として、グリシン-硝酸塩燃焼合成法(MATERIALES LETTERS Volume 10, number 1,2, September 1990)がある。この方法は、目的とする複合酸化物微粒子を構成する各金属硝酸塩水溶液を目的の組成比で混合し、グリシン及び硝酸アンモニウムを所定の割合で加え、ホットプレート上で加熱する。すると、自己発火が起こり、それと同時に複合酸化物微粒子が生成するというものである。

【0005】このグリシン-硝酸塩燃焼合成法は、一般的に用いられている気相法のように大型の装置・設備が不要であり、固相法のような焼成の過程がないため、短時間で複合酸化物微粒子を合成することができる。しかも高温にさらされている時間が非常に短いので、粒成長がほとんど起こらず、その結果、グリシン-硝酸塩燃焼合成法で合成した複合酸化物微粒子は、固相法で合成した複合酸化物微粒子と比較すると粒径は小さくなる。

【0006】ここで、グリシンは、自己発火する際の燃料であり、同時に金属イオンと鉛イオンを形成する。鉛イオンを形成することにより、燃焼反応の際に溶媒である水が蒸発しても塩を析出することなく、複合酸化物微粒子を合成することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、グリシン-硝酸塩燃焼合成法により複合酸化物微粒子を合成する場合は、目的とする複合酸化物を構成する各金属硝酸塩を用いなければならず、硝酸塩が存在しない金属を含む複合酸化物微粒子の合成にはこの方法が適用できなかった。それに対し、固相法ではあらゆる複合酸化物微粒子の合成が可能であるが、原料となる酸化物微粒子の造粒となり、粒径を小さくすることができなかった。

【0008】本発明の目的は、上記問題の解決にある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、目的とする複合酸化物微粒子を合成する原料として金属酸化物微粒子と金属硝酸塩水溶液を共に用い、固-液相合成法により複合酸化物微粒子が合成できることを見出し、「1つ以上の金属酸化物微粒子と1つ以上の金属イオンを含む金属硝酸塩水溶液を燃料と共に自己発火させることを特徴とする複合酸化物微粒子の合成法

（請求項1）」及びその合成法により得られた粒径の小さい複合酸化物微粒子を提供する。

【0010】

【作用】目的とする複合酸化物の原料が全て金属硝酸塩であるグリシン-硝酸塩燃焼合成法において、自己発火したときの温度は一瞬ではあるが1000℃以上である。この温度は、原料に金属酸化物を共存させた場合でも発火、燃焼の際に固溶体を形成するのに十分に高い温度である。

【0011】そこで、本発明者らは原料の一方を金属硝酸塩水溶液、他方を金属酸化物微粒子とし、金属酸化物微粒子-金属硝酸塩の組み合わせで自己発火による燃焼合成を行った。その結果より、固相法において複合酸化物微粒子の合成を行うと造粒作用が起こり粒径が増大してしまうが、原料の一方を液状とすることで、造粒作用が抑制され、しかも高温に達するのが一瞬のため粒成長が起こらず、粒径の小さい複合酸化物微粒子が得られることを見出した。

【0012】本発明は目的とする複合酸化物の原料の全が金属硝酸塩である必要がないため、グリシン-硝酸塩燃焼合成法が適用できない硝酸塩が存在しない金属、例えばチタンやニオブ等を含む複合酸化物微粒子の合成に対して有効である。本発明でいう「硝酸塩の存在しない金属」とは、常温の大気中に塩が安定に存在しない金属や、金属硝酸塩水溶液とした場合に水溶液中の硝酸イオン及び金属イオンが安定に存在しない金属を指すものである。

【0013】このような性質をもつチタンやニオブ等を含む工業的に有用な複合酸化物は多く、それらの微粒子を得ることは幅広い応用が期待できる。燃料としては自己発火の際に燃える有機物、かつ金属イオンと錯イオンを形成する条件を満たす物質であれば良く、中でも水溶性アミノ酸が適している。水溶性アミノ酸を燃料とする場合は、燃焼反応を良好に進行させるために、アミノ酸の量をアミノ酸と金属イオンの比が2から4、硝酸イオンの量をアミノ酸と硝酸イオンの比を0.125から0.9の範囲内に調整する。この際、硝酸イオンは目的の複合酸化物に含まれる金属硝酸塩を用いる以外に金属を含まない硝酸塩、例えば硝酸アンモニウムを加えることにより硝酸イオンの量を調整することもできる。これにより、自己発火を促す硝酸イオンを金属イオンの化学量論比以上加えることができる。

【0014】また、燃料のアミノ酸として、本発明者らが先に特願平6-233664号に開示したように、水に対して溶解度の比較的大きい、炭素数が3以上の水溶性アミノ酸を用いることで、さらに良好な燃焼反応が起こり、粒径の小さい複合酸化物微粒子が得られる。

【0015】

【実施例】以下の実施例により本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限られたものではない。原料の金属硝酸塩水溶液として硝酸バリウム水溶液、金属酸化物として二酸化チタン微粒子（日本アエロジル社製P-25）を用い、バリウム-チタン複合酸化物微粒子（ $\text{BaTiO}_3$ ）の合成を行った。

【0016】まず、硝酸バリウム水溶液及び二酸化チタン粉末をそれぞれ0.02molずつ採取した。次に燃料のグリシンをグリシン/金属イオンが2になるように採取した。金属イオン濃度は0.04molなのでグリシンの量は $0.04 \times 2 = 0.08 \text{ mol}$ つまり6gとなる。また、硝酸イオンはグリシン/硝酸イオンが0.5になるように採取するが、金属硝酸塩の硝酸イオンだけではこの割合にならないので、不足分を硝酸アンモニウムを加えることで補正する。今回の場合硝酸イオン濃度は $0.08 \times 2 = 0.16 \text{ mol}$ 必要であるが金属硝酸塩からは0.04molしか得られないので、0.12mol分の硝酸アンモニウム、つまり9.6gを採取し補正した。

【0017】これらを300mlなす型フラスコに入れ、ロータリーエバポレータで水分を半分程度までに減らした後、ビーカーに移し、ホットプレート上で加熱する。加熱後約15分で自己発火が起こり、瞬時に反応が完了し、灰白色の微粒子が得られた。この微粒子を粉末X線回折で同定した結果、目的物質であるバリウム-チタン複合酸化物微粒子であった。X線回折パターンを図1に示す。

【0018】また、得られたバリウム-チタン複合酸化物微粒子の粒度分布を調べたところ粒成長が殆ど起こっていないことが確認できた。

【0019】

【発明の効果】以上の通り、本発明に従えば硝酸塩を作らない金属でもその酸化物微粒子を金属硝酸塩水溶液と混合し、所定の量のアミノ酸及び金属硝酸塩を加えれば、自己発火による燃焼合成法で複合酸化物微粒子を合成することが可能である。また、固相法で合成した場合と比較して、表面積の大きな複合酸化物微粒子を得ることが可能である。

【0020】さらに、原料として用いた金属酸化物微粒子と反応後に生成した複合酸化物微粒子との間には大きな粒径の変化は見られないことから、初期に用いた金属酸化物を粒径成長させることなく、目的の複合酸化物微粒子を得ることが可能である。言い換えれば、原料として用いる酸化物微粒子の粒径を選べば、所望の粒径の複合酸化物微粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例で合成したバリウム-チタン複合酸化物（ $\text{BaTiO}_3$ ）のX線回折パターンである。

(4)

特開平8-169715

【図1】

